

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-345182

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
H05B 33/22
// C09K 11/06

(21)Application number : 2000-163487

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.2000

(72)Inventor : YAMAGUCHI YASUHIRO
NUKADA KATSUMI

(54) ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroluminescence element realizing a large area, inexpensively producible and having superior light emitting efficiency and an electroluminescence element having superior durability.

SOLUTION: In this electroluminescence element, at least one layer of electric charge carrier and light emitting layers contains a microphase separable electric charge carrier block copolymer or graft copolymer having a convoluted electric charge carrier passage structure or contains a cross-linking-curing material of an electric charge carrier and/or light emissive compound having a cross-linking-curing group in a molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-345182
(P2001-345182A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
33/22		33/22	B
			D
// C 0 9 K 11/06	6 9 0	C 0 9 K 11/06	6 9 0
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号	特願2000-163487(P2000-163487)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成12年5月31日 (2000. 5. 31)	(72) 発明者	山口 康浩 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	額田 克己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外3名)
		Fターム(参考)	3K007 AB03 BA01 BA07 CB01 FA01

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 大面積化と低コスト生産が可能であり、且つ優れた発光効率有する電界発光素子、さらに優れた耐久性を有する電界発光素子を提供すること。

【解決手段】 電荷輸送性及び発光性を有する層の少なくとも1層が、回旋状電荷輸送路構造を有する、マイクロ相分離型電荷輸送性ブロック共重合又はグラフト共重合体を含有してなる、又は、分子中に架橋硬化性を有する電荷輸送性及び／又は発光性化合物の架橋硬化物を含有してなる電界発光素子である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極と、該電極間に挟持されてなる電荷輸送性及び発光性を有する層とを具備する電界発光素子であって、前記電荷輸送性及び発光性を有する層の少なくとも1層が、正孔輸送性及び／又は電子輸送性ドメインが回旋状に連なった電荷輸送路を有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 一対の電極と、該電極間に挟持されてなる電荷輸送性及び発光性を有する層とを具備する電界発光素子であって、前記電荷輸送性及び発光性を有する層の少なくとも1層が、マイクロ相分離型ブロック共重合体又はグラフト共重合体を含有してなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項3】 一対の電極と、該電極間に挟持されてなる電荷輸送性及び発光性を有する層とを具備する電界発光素子であって、前記電荷輸送性及び発光性を有する層の少なくとも1層が、分子中に架橋硬化性基を有する電荷輸送性及び／又は発光性化合物の架橋硬化物を含有してなることを特徴とする電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光素子として用いられる電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】光素子として用いられる電界発光素子は、現在、様々な用途への展開を目指し、研究が盛んに行われている。

【0003】電界発光素子（以下、「EL素子」ということがある）は、自発光性の全固体素子であり、視認性が高く、衝撃にも強い、等の利点を有し、広く応用展開が期待されている。現在は無機蛍光体を用いたものが主流であるが、製造コストが高く、また、駆動に200V以上の交流電圧が必要、輝度が不十分等の問題点を有している。一方、有機化合物を用いたEL素子の研究開発も行われている。当初、アントラセン等の単結晶を用いた電荷注入再結合型のEL素子の研究が行われたが、膜厚が1mm程度と厚く100V以上の駆動電圧が必要であり、また発光効率も低かった。そのため、蒸着法による薄膜化の検討がなされ（Thin Solid Films, Vol. 94, p171 (1982)）、駆動電圧の低下にはある程度の成果が得られたが、発光効率は、低いままであった。

【0004】これに対し、1987年にKodakのTangによって、正孔輸送性低分子化合物と、電子輸送能を持つ蛍光性低分子化合物を蒸着法を用いて順次薄膜積層した機能分離型の素子が提案され、著しい発光効率の向上と駆動電圧の低下が実現され（Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p913 (198

7)）、その後の活発な研究開発を喚起した。しかしながら、このタイプのEL素子では、蒸着法を用いて0.1μm以下の薄膜を形成するためピンホールを生じ易く、十分な性能を得るためには、厳しく管理された条件下で製膜を行うことが必要であり生産性が低く、また大面積化が難しいという、製造上の問題がある。また、EL素子は数mA/cm²という高い電流密度状態で駆動されるため、大量のジュール熱を発生し、蒸着にてアモルファス状態で製膜された正孔輸送性低分子化合物や蛍光性低分子化合物が次第に結晶化し、クラックが入ったり、特性が変化したりし、輝度の低下を招く、等の安定性に関する問題もあった。

【0005】これらの問題の解決を目指し、ポリフェニレンビニレン等の両極性電荷輸送性ポリマーを用いた系（Nature, Vol. 357, p477 (1992)）、正孔輸送性ポリビニルカルバゾール中に電子輸送材料と蛍光色素を分散させた系（第38回応用物理学関係連合講演会予稿集31p-G-12 (1991)）、等のポリマーを用いた単層構造のEL素子が提案されているが、未だ輝度、発光効率、等の点で積層型EL素子に比肩するレベルにはない。しかしながら、これらポリマーを用いた系では、溶液からの湿式塗布法による製膜が可能であり、生産性が高く、大面積化が可能と云った、製造上の利点があり、ポリマー系EL素子の発光効率の向上が切望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の第一の目的は、大面積化と低コスト生産が可能であり、且つ優れた発光効率有する電界発光素子を提供することにある。本発明の第二の目的は大面積化と低コスト生産が可能であり、且つ優れた発光効率、さらに優れた耐久性を有する電界発光素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、本発明は、

<1>一対の電極と、該電極間に挟持されてなる電荷輸送性及び発光性を有する層とを具備する電界発光素子であって、前記電荷輸送性及び発光性を有する層の少なくとも1層が、正孔輸送性及び／又は電子輸送性ドメインが回旋状に連なった電荷輸送路を有することを特徴とする電界発光素子である。

【0008】<2>一対の電極と、該電極間に挟持されてなる電荷輸送性及び発光性を有する層とを具備する電界発光素子であって、前記電荷輸送性及び発光性を有する層の少なくとも1層が、マイクロ相分離型ブロック共重合体又はグラフト共重合体を含有してなることを特徴とする電界発光素子である。

【0009】<3>一対の電極と、該電極間に挟持され

てなる電荷輸送性及び発光性を有する層とを具備する電界発光素子であって、前記電荷輸送性及び発光性を有する層の少なくとも1層が、分子中に架橋硬化性基を有する電荷輸送性及び／又は発光性化合物の架橋硬化物を含有してなることを特徴とする電界発光素子である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施の形態を詳細に説明する。尚、当業者は高分子化学、EL技術等に関する従来の知見を基に、本発明の実施の形態に任意の変更を加えることが可能である。

【0011】（電界発光素子）本発明の電界発光素子は、一对の電極と、該電極間に挟持されてなる電荷輸送性及び発光性を有する層（以下、「電荷輸送性・発光性層」という。）とを具備する。

【0012】電荷輸送性・発光性層は、下記（1）～（3）に示す条件の少なくとも一つを満たす。本発明の電界発光素子は、下記（1）～（3）に示す条件の少なくとも一つを満たすことで、大面積化と低コスト生産が可能であり、優れた発光効率を示す。また、下記（2）～（3）に示す条件を満たすことで、さらに優れた耐久性をも示す。詳しくは後述する。

【0013】（1）電荷輸送性・発光性層の少なくとも1層は、正孔輸送性及び／又は電子輸送性ドメインが回旋状に連なった電荷輸送路を有する（以下、「第一の電荷輸送性・発光性層」という。）。

【0014】（2）電荷輸送性・発光性層の少なくとも1層は、マイクロ相分離型ブロック共重合体又はグラフト共重合体を含有してなる（以下、「第二の電荷輸送性・発光性層」という。）。

【0015】（3）電荷輸送性・発光性層の少なくとも1層は、分子中に架橋性基を有する電荷輸送性及び／又は発光性化合物の架橋硬化物を含有してなることを特徴とする電界発光素子（以下、「第三の電荷輸送性・発光性層」という。）。

【0016】第一の電荷輸送性・発光性層において、正孔輸送性及び／又は電子輸送性（ホール及び／又はエレクトロン輸送性）ドメインが回旋状に連なった電荷輸送路（以下、「回旋状電荷輸送路構造」という）とは、正孔輸送性及び／又は電子輸送性ドメインが電荷輸送不活性マトリックス中に存在し、各ドメインが連結し膜全体を通して電荷輸送路を形成し、一つのドメインから次のドメインに電荷が移動する時に、外部電界方向に対して逆行しなければ、その移動ができない構造である。

【0017】第一の電荷輸送性・発光性層は、この回旋状電荷輸送路構造を有することで、積層構成のみならず、単一層構成とした場合にも優れた発光効率を示す。特に単一層構成とした場合、従来の単一層電界発光素子に比べ、著しい発光効率の向上が達成される。その原因は、必ずしも明らかではないが、以下のように推測される。

【0018】図1は、回旋状電荷輸送路構造を模式的に説明する模式図である。図1に示すように、正孔輸送性及び／又は電子輸送性ドメインを球と仮定して二次元で模式的に説明する。2つのドメイン（球）が接触する場合、各ドメイン（球）の中心と接点を結ぶ直線は、電界方向に対して、 0° から 90° の値を取り得る。ここで、 0° での接触の場合（ドメイン1、2）、一つのドメイン1から次のドメインに電荷が移動する時、電界方向に沿って電荷は移動できる。 0° 以外の場合（例えば 45° の場合ドメイン3、4； 90° の場合ドメイン5、6；等）、次のドメインに移動する時、一つのドメインの外部電界方向先端に行った電荷は、両者の接点まで電界に逆行して移動しなければならない。このように、回旋状電荷輸送路では、外部電界に対して逆行しなければ電荷が移動できない為、電極から注入された電荷は、外部電界の下、ドメインの中で、次のドメインとの接点から電界方向前方（ドメイン3、5における凸部7）に滞留することとなり、この滞留のお陰で、再結合効率が向上し、その結果として発光効率が向上したものと推定される。これに対し、従来の単層EL素子では、電荷輸送材料、発光材料を均一に混合する為、正孔と電子はそれぞれ自由に移動できる為、再結合せずに互いにすり抜けてしまう割合が多く、発光効率が低い。Tangによる高発光効率の達成は、電子輸送層と正孔輸送層を積層化することで、一方の電荷が他方の層との界面でブロックされ、その結果として、積層界面にて高効率で再結合が起こり、高発光効率を達成したものである。従って、回旋状電荷輸送路構造は、このブロッキング効果をマイクロ相として実現したものであり、特に単一層においての高発光効率を可能となる。

【0019】第一の電荷輸送性・発光性層において、回旋状電荷輸送路構造形成の確認は、電流の電界強度依存性や、電流の活性化エネルギーの電界強度依存性等を測定することによって、行うことが可能である。即ち、一般に、電荷輸送材料での電荷の移動は、電界により加速されるドリフト移動であるため電界強度を高めると、電流は増加する。これに対して、回旋状電荷輸送路が形成されている場合には、電界強度が高いほど、電界に逆行して移動することが困難となり、全体の電流量は低下することになり、上述の一般のケースとは逆の挙動を示す。

【0020】第一の電荷輸送性・発光性層において、回旋状電荷輸送路構造は、例えば、電荷輸送性微粒子を電荷輸送不活性バインダー中に粒子分散させる方法等により、形成することができる。電荷輸送性微粒子を電荷輸送性ドメインにする場合、電荷輸送性微粒子としては、熱的安定性等の点で、電荷輸送性低分子化合物の微結晶、電荷輸送性無機物質の微結晶、又は電荷輸送性ポリマーの3次元架橋硬化物等が好適に挙げられ、電荷輸送性等の点で特に電荷輸送性低分子化合物又は電荷輸送性

無機物質の微結晶が好ましい。電荷輸送性低分子化合物として、具体的には、正孔輸送性のものとして、トリアリールアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリアリールメタン誘導体、アントラセン誘導体、ボルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピロール誘導体、等が；電子輸送性のものとして、オキサジアゾール誘導体、ジフェノキノン誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノン誘導体、芳香族イミド誘導体、キノリン誘導体、ビピリジン誘導体、ビピリミジン誘導体等、及びこれらを配位子とする金属錯体等が挙げられる。回旋状電荷輸送路構造形成させる電荷輸送性微粒子の濃度は、微粒子の形状、大きさ等により異なるため一概には規定できないが、一般に10体積%から70体積%の範囲内が好ましく、20体積%から50体積%の範囲がより好ましい。この濃度が、前記範囲以下であると、膜全体に亘っての連続した電荷輸送路が形成されず、膜としての電荷輸送性が不十分となることがある。一方前記範囲以上であると、ドメイン同士が密に接触し過ぎ回旋状とならないことがある。

【0021】第一の電荷輸送性・発光性層において、回旋状電荷輸送路構造を形成する方法としては、上述の電荷輸送性微粒子を電荷輸送不活性バンダー中に分散させる方法に加え、ポリマーアロイ又はポリマーブレンド等の相分離を用いる方法がある。例えば、電荷輸送活性ポリマーと電荷輸送不活性ポリマーを混合すれば、一般に異なる高分子同士は相分離し、海一島構造あるいはスピノーダル分解による変調構造を与え、回旋状電荷輸送路を形成し得る。また、後述するマイクロ相分離型ブロック共重合体又はグラフト共重合体における電荷輸送性ブロック共重合体又はグラフト共重合体のポリマーアロイでは、ブロック長によって相分離のスケールが規制されるため、再現性よく安定なマイクロ相分離構造として、回旋状電荷輸送路構造を形成し得る。さらに、後述する架橋硬化性基を有する電荷輸送性化合物と電荷輸送不活性ポリマーを混合し、その混合物を加熱、光照射等により架橋硬化させると、架橋が進み電荷輸送性化合物からなる架橋硬化物の分子量が増すに連れ電荷輸送不活性ポリマーとの相分離が進行することによって、回旋状電荷輸送路を形成し得る。これとは逆に、架橋硬化性基を有する電荷輸送不活性化合物と電荷輸送性ポリマーを混合し、その混合物を加熱、光照射等により架橋硬化させることによっても、同様に、回旋状電荷輸送路を形成し得る。

【0022】第二の電荷輸送性・発光性層は、マイクロ相分離型ブロック又はグラフト共重合体を用いることで、容易にマイクロ相構造を形成することができたため、大面積化と低コスト生産が可能であり、優れた発光効率を示す。また、マイクロ相分離型ブロック又はグラフト共重合体は、例えば電荷輸送不活性ブロック等を分子設計することで、電荷輸送性を損なうことなく、電極との接着性、強度、熱安定性、溶解性等をコントロールでき、電

極との接着性が良好で、ピンホールの無い層を容易に形成することが可能となり、また、耐溶剤性を高め、容易に浸漬塗布などの湿式法による積層化を可能とすることもできる。なお、上述のように、マイクロ相分離型ブロック共重合体又はグラフト共重合体を用いることで、容易に回旋状電荷輸送路構造を形成することができるが、回旋状電荷輸送路構造を形成しなくても、上述のような優れた効果を得ることが可能である。

【0023】第二の電荷輸送性・発光性層において、マイクロ相分離型ブロック共重合体又はグラフト共重合体としては、正孔輸送活性ブロックと正孔輸送不活性ブロックとからなるブロック共重合体又はグラフト共重合体；電子輸送活性ブロックと電子輸送不活性ブロックとからなるブロック共重合体又はグラフト共重合体；正孔輸送活性ブロックと電子輸送活性ブロックとからなるブロック共重合体又はグラフト共重合体；等の電荷輸送性ブロック共重合体又はグラフト共重合体が挙げられる。また、発光性ブロックと非発光性ブロックとからなるブロック共重合体又はグラフト共重合体；電荷輸送性化合物及び発光性化合物と相溶性を有するブロックと、電荷輸送性化合物及び発光性化合物と非相溶性を有するブロックと、からなるブロック共重合体又はグラフト共重合体；等も挙げられる。

【0024】第二の電荷輸送性・発光性層において、正孔輸送活性又は電子輸送活性ブロックとしては、正孔輸送性ポリマー又は電子輸送性ポリマーとして知られる全てのポリマーが利用可能である。正孔輸送不活性ブロック又は電子輸送不活性ブロックとしては、通常のポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリステレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリ（メタ）アクリル酸等、及びこれらの共重合体等が挙げられる。この正孔輸送不活性ブロック或いは電子輸送不活性ブロックとしては、カルボキシ基、ヒドロキシ基、 $-SiX_nY_{3-n}$ 基（Xはアルキル基又はアリール基を示し、Yはアルコキシ基、アリールオキシ基、又はハロゲン原子を示し、nは0から2の整数を意味する）等の化学吸着性を有する基を有するものが、より電極との接着性が良好であり、また、耐溶剤性が高く、特に好ましい。

【0025】第二の電荷輸送性・発光性層において、例えば、正孔輸送活性ブロックと正孔輸送不活性ブロックとからなるブロック共重合体の具体例としては、特開平10-182760号公報に記載されているものが挙げられる。電子輸送活性ブロックと電子輸送不活性ブロックとからなるブロック又はグラフト共重合体の具体例としては、特願2000-78263号公報に記載されている電子輸送活性高分子と電子輸送不活性高分子（例えばポリカーボネート、ポリエステル、ビニル系重合体等）とからなるブロック又はグラフト共重合体が挙げられる。

【0026】第三の電荷輸送性・発光性層において、分子中に架橋硬化性基を有する電荷輸送性及び／又は発光性化合物を用いることで、大面積化と低コスト生産が可能であり、優れた発光効率を示す。また、この電荷輸送性及び／又は発光性化合物も、電極との接着性、強度、熱安定性、等に優れ、また不溶であることから、電極との接着性が良好で、ピンホールの無い層を容易に形成することが可能であり、また、耐溶剤性が高く、容易に浸漬塗布などの湿式法により積層可能となる。

【0027】第三の電荷輸送性・発光性層において、分子中に架橋硬化性基を有する電荷輸送性及び／又は発光性化合物とは、分子中に架橋硬化性基を、少なくとも1つ以上導入した化合物であり、それ単独で、或いは必要に応じて硬化剤と共に、加熱又は光照射処理することによって、3次元架橋硬化することが可能な化合物である。ここで、架橋硬化性基としては、イソシアネート基、エポキシ基、ヒドロキシ基、ビニル基、カルボキシル基、 $-SiX_nY_{3-n}$ 基（ここで、Xはアルキル基又はアリール基を示す。Yはアルコキシ基、アリールオキシ基、又はハロゲン原子を示す。nは0から2の整数を示す。）等が挙げられ、 $-SiX_nY_{3-n}$ 基が、電荷輸送性等の点で特に好ましい。また、硬化剤としては、水、ジオール誘導体、ジアミン誘導体、金属アルコキシド、金属塩等が挙げられる。

【0028】第三の電荷輸送性・発光性層において、電荷輸送性及び／又は発光性の架橋硬化性化合物として、具体的には、公知のものすべてのものを利用可能であるが、 $-SiX_nY_{3-n}$ 基を有する正孔輸送性化合物としては、例えば、特開平9-129665号公報、特開平11-184106号公報等に記載されているものが挙げられる。

【0029】電荷輸送性・発光性層は、電荷輸送性（正孔輸送性、電子輸送性）及び発光性の機能を有する単一層からなってもよいし、機能を分離させた複数層（例えば、電荷輸送性（正孔輸送性、電子輸送性）及び発光性の機能を、それぞれ有する層からなる電荷輸送性・発光性層、正孔輸送性の機能のみを有する層と電子輸送性及び発光性の機能を有する層とからなる電荷輸送性・発光性層等）からなってもよい。

【0030】電荷輸送性・発光性層において、それぞれ電荷輸送性（正孔輸送性、電子輸送性）の機能のみを有する層は、それぞれ上述の第一～第三の電荷輸送性・発光性層における電荷輸送性（正孔輸送性、電子輸送性）の化合物のみを用いることで形成することができる。電荷輸送性（正孔輸送性、電子輸送性）の機能のみを有する層を形成する場合、該層の膜厚としては、単分子層から5 μ mの範囲が好ましく、さらに好ましくは単分子層から0.5 μ mの範囲である。

【0031】電荷輸送性・発光性層において、発光性、及び電荷輸送性（正孔輸送性、電子輸送性）の機能を組

み合わせた層は、必要に応じ、上述の第一～第三の電荷輸送性・発光性層における正孔輸送性化合物、電子輸送性化合物、発光性化合物（後述する発光性化合物も含めて）を適宜選択して用いることで形成することができる。

【0032】電荷輸送性・発光性層において、発光性の機能のみを有する層を形成する場合は、上述の第三の電荷輸送性・発光性層における発光性化合物以外に、「有機EL素子とその工業化最前線、CMC出版、1999」等に記載の公知の全ての化合物を用いることで形成することができる。発光性の機能のみを有する層の膜厚としては、単分子層から500nmの範囲が好ましく、さらに好ましくは単分子層から100nmの範囲である。発光性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0033】電荷輸送性・発光性層において、上述の正孔輸送性化合物、電子輸送性化合物、発光性化合物は、それぞれ別々の化合物でもよいが、複数の機能を同時に有する化合物も知れており、それを兼用して用いてもよい。発光性、及び電荷輸送性（正孔輸送性、電子輸送性）の機能を組み合わせた層の場合、正孔輸送性化合物、電子輸送性化合物、発光性化合物の濃度は、それらの能力に依存し、一概には規定できないが、一般に、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物とは、それぞれ20体積%から80体積%の範囲内が好ましく、発光性化合物は、0.5体積%から80体積%の範囲内が好ましい。

【0034】電荷輸送性・発光性層は、通常、上記各材料と必要に応じ結着樹脂とを含む溶液或いは分散液を塗布、乾燥することによって形成できる。溶液又は分散液の塗布法としては、浸漬塗布法、スピンコート法、印刷法、リング塗布法、ワイヤーバー塗布法、ブレード塗布法、インクジェット塗布法等の通常の湿式塗布法が利用できる。このように電荷輸送性・発光性層は、湿式塗布法にて形成することができるため、大面積化と低コスト生産が可能である。また分散液を得るには、サンドミル法、ペイントシェイク法、アトライター法、ボールミル法、サンドミル法、ホモジナイザー法、超音波法、等の粉砕／分散法が利用できる。また、上記第一～第三の電荷輸送性・発光性層以外の電荷輸送性・発光性層を形成する場合、低分子化合物を用いて、蒸着等の方法を用いて形成してもよい。

【0035】一対の電極は、その少なくとも一方の電極は、発光を取出すため、透明又は半透明であることが好ましい。この透明性の値としては、光の透過率が10%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。また、一方の電極面からのみ発光を取り出す場合には、他方の電極は光を反射するように鏡面であることが好ましい。さらに、電極を通してではなく、電極水平方向か

ら光を取り出すことも可能であり、その場合には、一对の電極で光が反射増幅されるように、両電極は、共に鏡面であることが好ましい。

【0036】一方の電極材料としては、正孔の注入を行うため仕事関数の大きなものが好ましく、導電性酸化物（例えば、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物、酸化スズ、酸化インジウム等）及びこれらのドーピング処理物；金属（例えば金、白金、パラジウム、ニッケル等）；カーボン；等が挙げられ、透明性、正孔注入性等の点で、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物、酸化スズ及びこれらのドーピング処理物が特に好ましい。これらの電極はゾルゲル法、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、電解メッキ法、無電解メッキ法等の方法によって形成することができる。

【0037】他方の電極材料としては、電子の注入を行うため仕事関数の小さなものが好ましく、導電性酸化物（酸化チタン、酸化亜鉛及びこれらのドーピング処理物等）；リチウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、銀、インジウム、等及びこれらの合金；等が挙げられるが、安定性と電子注入性の点で、マグネシウムと銀との合金が特に好ましい。これらの電極は、ゾルゲル法、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、電気化学誘導化学堆積法等の方法によって形成することができる。

【0038】一对の電極は、その少なくとも一方が強度を持たせる為に、支持体上に形成されていることが好ましく、該支持体としては、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック等が挙げられる。

【0039】一对の電極は、その形態が緻密であっても、多孔質であってもよく、またその表面は平滑面であっても粗面であってもよい。また、形状は任意であり、素子の形状に合わせて決定される。さらに、一对の電極の少なくとも一方は、仕事関数の制御、接着性の改善、表面汚染物の除去、安定化等を目的に、電子線照射処理、紫外線照射処理、化学修飾処理、エッチング処理、洗浄処理、切削／研磨処理、等の各種処理を施されてもよい。

【0040】本発明の電界発光素子は、素子としての強度を持たせる為、酸素、湿気、紫外線等の侵入を防ぐ

為、等の目的により、一部又は全部をエポキシ樹脂、ガラス等によって封止することが好ましい。

【0041】以下、本発明の電界発光素子における層構成の具体例を示す。図2～4は、本発明の電界発光素子の一例を示す模式的断面図である。図2～4に示す電界発光素子における電荷輸送性・発光性層20における少なくとも一層は、上記第一～第三の電荷輸送性・発光性層の条件を満たす。図2に示す電界発光素子は、電極10と対向電極40と、及び該電極間で挟持された電荷輸送性・発光性層20とで構成され、電荷輸送性・発光性層20が正孔輸送性の機能のみを有する層21と発光性の機能のみを有する層22と電子輸送性の機能のみを有する層23とからなる複数層である。図3に示す電界発光素子は、電極10と対向電極40と、及び該電極間で挟持された電荷輸送性・発光性層20とで構成され、電荷輸送性・発光性層20が正孔輸送性の機能のみを有する層21と、発光性及び電子輸送性の機能を有する層31とからなる複数層である。図4に示す電界発光素子は、電極10と対向電極40と、及び該電極間で挟持された電荷輸送性・発光性層20とで構成され、電荷輸送性・発光性層20が、発光性、正孔輸送性、及び電子輸送性の機能を有する層32とからなる単一層である。

【0042】

【実施例】以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。

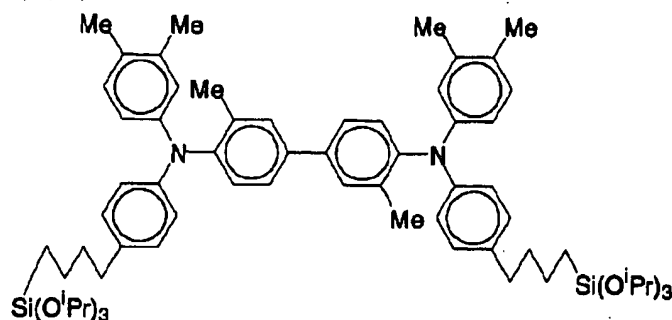
【0043】（実施例1）下記構造式（1）で示される—Si(OⁱPr)₃基を分子中に2個有するテトラフェニルベンジジン系正孔輸送性化合物の5重量%イソプロパノール／テトラヒドロフラン（1：1重量比）混合溶液を調製し、0.1μm細孔径のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターにて濾過処理を行った

（以降、該溶液を溶液Aと称する）。ITO透明導電性層を片側表面全面に形成したガラス基板に、定法のエッチング処理を施し、ITOを2mm幅の短冊型に加工した。

【0044】

【化1】

構造式（1）

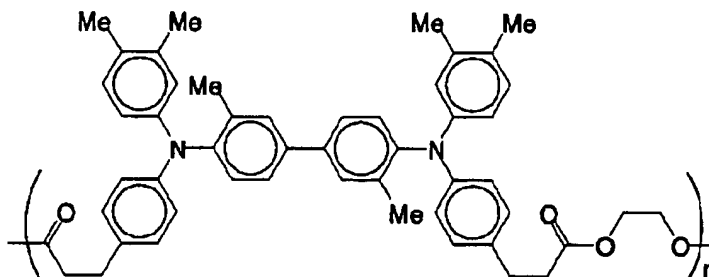


【0045】この短冊型ITO電極上に、溶液Aをスピスコート（回転速度2000rpm）し、150℃にて5分間乾燥硬化させた。この塗布・乾燥操作を2回行い、膜厚約100nmの架橋硬化正孔輸送層を形成した。次に、発光性及び電子輸送性を有する材料としてトリスキノリナトアルミニウムをタングステンボートに入れ、真空蒸着法により前記正孔輸送層上に製膜して、膜厚50nmの電子輸送性及び発光性を有する層を形成した。

【0046】続いて、Mg-Ag合金を真空共蒸着法により、前記電子輸送性及び発光性を有する層上に、マスクを用いて、2mm幅、150nm厚の短冊型に形成し（前記ITO短冊型電極と交差させた）、対向電極とした。尚、以上のようにして形成されたEL素子の有効面積は0.05cm²であった。

【0047】（実施例2）下記構造式（2）で示される

構造式（2）

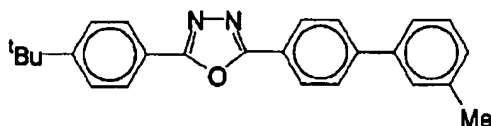


【0049】次に、結着樹脂としてポリカーボネート樹脂（PC-Z、粘度平均分子量4万、三菱瓦斯化学社製）2重量部、発光材料としてトリスキノリナトアルミニウムを0.2重量部、電子輸送材料として下記構造式（3）で示される化合物1重量部を混合し、10重量%トルエン/テトラヒドロフラン（4：1）溶液を調製し、0.1μm細孔径のPTFEフィルターで濾過処理を行った。この溶液を、前記正孔輸送層上に、浸漬塗布し、115℃にて10分間乾燥して、膜厚150nmの電子輸送性及び発光性を有する層を形成した。

【0050】

【化3】

構造式（3）



【0051】続いて、Mg-Ag合金を真空共蒸着法により、前記発光層上に、マスクを用いて、2mm幅、150nm厚の短冊型に形成し（前記ITO短冊型電極と交差させた）、対向電極とした。以上のようにして形成されたEL素子の有効面積は0.05cm²であった。

【0052】なお、実施例2で用いたブロック共重合体

テトラフェニルベンジジン構造を主鎖に有する正孔輸送性ポリエステルブロックと、正孔輸送不活性ポリ（スチレン-こ-メタクリル酸）ブロックとからなるブロック共重合体（正孔輸送活性ブロックが55重量%、ポリ（スチレン-こ-メタクリル酸）ブロック中のメタクリル酸成分が25重量%からなり、重量平均分子量は20万であった。）の5重量%トルエン/テトラヒドロフラン（1：4重量比）混合溶液を調製し、0.1μm細孔径のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターにて濾過処理を行った（以降、該溶液を溶液Bと称する）。実施例1と同様にして作製したガラス基板短冊型ITO電極上に、溶液Bを浸漬塗布し、115℃にて10分間乾燥、膜厚約100nmの正孔輸送層を形成した。

【0048】

【化2】

は、高極性のカルボキシル基を有するため、ITOとの接着性が高く、またトルエン/テトラヒドロフラン混合溶剤に対する溶解度は、テトラヒドロフランリッチの場合には均一に溶解するが、トルエンリッチの場合には溶解性が膨潤するのみである。よって、実施例2においては、正孔輸送性層、並びに、電子輸送性及び発光性を有する層の両層を浸漬塗布法等の湿式塗布法にて積層形成することが可能となる。また、電子輸送性及び発光性を有する層の塗布溶剤によって、正孔輸送性層は膨潤する為、該層塗布時に、低分子の電子輸送性化合物と発光性化合物の一部は正孔輸送性層中に侵入しているものと推定される。

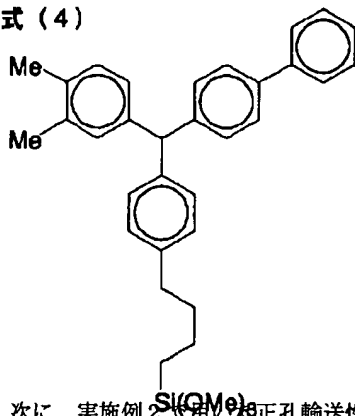
【0053】（実施例3）下記構造式（4）で示される-Si(OMe)₃基を分子中に1個有するトリフェニルアミン系正孔輸送性化合物の1重量%メタノール溶液を調製し、0.1μm細孔径のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターにて濾過処理を行った（以降、該溶液を溶液Cと称する）。ITO透明導電性層を片側表面前面に形成したガラス基板に、定法のエッチング処理を施し、ITOを2mm幅の短冊型に加工した。この短冊型ITO電極を、溶液Cに浸漬し、還流下10時間処理し、表面に前記トリフェニルアミン系正孔輸送性化合物を単分子化学吸着させた。未吸着成分をメタノールにて洗浄した後、100℃で加熱処理し、単分子層

の架橋硬化正孔輸送層を形成した。

【0054】

【化4】

構造式(4)



【0055】次に、実施例2で用いた正孔輸送性ブロック共重合体（但し、正孔輸送性活性ブロックの比率が30重量%としたもの）2重量部、発光材料としてトリスキノリナトアルミニウム0.1重量部、電子輸送材料として実施例2で用いた前記構造式(3)で示す化合物1重量部を混合し、10重量%トルエン/テトラヒドロフラン（1：4重量比）混合溶液を調製し、0.1 μ m細孔径のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターにて濾過処理を行った（以降、該溶液を溶液Dと称する）。溶液Dを、前記正孔輸送層上に、浸漬塗布し、115℃にて10分間乾燥して、膜厚150nmの正孔輸送性、電子輸送性、及び発光性を有する層を形成した。

【0056】続いて、Mg-Ag合金を真空共蒸着法により前記発光層上に、マスクを用いて、2mm幅、150nm厚の短冊型に形成し（前記ITO短冊型電極と交差させた）、対向電極とした。尚、得られたEL素子の有効面積は0.05cm²であった。また、得られたEL素子における正孔輸送性、電子輸送性、及び発光性を有する層は、これと電子輸送性材料を添加しない以外同様の層を有する素子における印加電界と電流との相関を調べ、高電界程電流が低下すると言う挙動を示したこと

から、回旋状電荷輸送路構造が形成されていることが確認できた。

【0057】（比較例1）実施例1における架橋硬化正孔輸送層の代わりに、前記構造式(1)で示される化合物の2個の-Si(OⁱPr)₃基をプロトンに置換した非硬化性誘導体を真空蒸着法によって成膜した正孔輸送層を用いた以外は、実施例1と同様にして、電界発光素子を作製した。

【0058】（比較例2）実施例3における正孔輸送性ブロック共重合体の代わりに、該正孔輸送性ブロック共重合体の正孔輸送活性ブロックと同一構造の正孔輸送性高分子を用いた以外は、実施例3と同様にして、電界発光素子を作製した。

【0059】（比較例3）実施例3のける正孔輸送性ブロック共重合体の代わりに、該正孔輸送性ブロック共重合体の正孔輸送活性ブロックと正孔輸送不活性ブロックとそれぞれ同一構造の正孔輸送性高分子と正孔輸送不活性高分子の高分子ブレンドを用いた以外は、実施例3と同様にして、電界発光素子を作製しようとしたが、正孔輸送性、電子輸送性、及び発光性を有する層を塗布、乾燥した所、白濁した不均質な膜となってしまう、素子作製を断念した。これは、正孔輸送性高分子と正孔輸送不活性高分子がマクロ相分離した為であり、この結果から逆に、実施例2及び3のブロック共重合体はミクロ相分離し、見掛け上、均質な膜を与えていることが、推定される。

【0060】（評価）実施例1～3、及び比較例1～2のEL素子を、減圧下（0.133Pa（10⁻³Torr））でITO電極側をプラス、Mg-Ag対向電極側をマイナスとして直流電圧を印加し、電界発光についての評価を行った。各素子に対し得られた最高輝度を表1に示す。また、乾燥窒素中で素子寿命の評価も行った。寿命の評価は、一定低電流連続駆動により50cd/m²の初期発光強度が半減するまでの時間を求め、これを素子寿命（hr）とした。

【0061】

【表1】

	最高輝度(cd/m ²)	素子寿命(hr)
実施例1	1050	45
実施例2	870	38
実施例3	780	60
比較例1	900	5
比較例2	140	41

【0062】上記実施例ならびに比較例の評価結果から明らかなように、本発明の電界発光素子は、正孔輸送層と電子輸送層を完全に分離独立させた従来の積層構成を採らずとも、高い発光効率と寿命を有すると言う卓越した効果を奏することがわかる。また、本発明の電界発光素子は、スピンコーティング法、浸漬法等の湿式塗布法

にて良好な薄膜を形成することが可能であり、ピンホール等の不良も少なく、大面積化も容易であり、低コストにての量産化が可能であることがわかる。

【0063】

【発明の効果】以上により、本発明によれば、大面積化と低コスト生産が可能であり、且つ優れた発光効率有す

る電界発光素子を提供することができる。さらに優れた耐久性を有する電界発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 回旋状電荷輸送路構造を模式的に説明する模式図

【図2】 本発明の電界発光素子の一例を示す模式的断面図である。

【図3】 本発明の電界発光素子の他の一例を示す模式的断面図である。

【図4】 本発明の電界発光素子の他の一例を示す模式的断面図である。

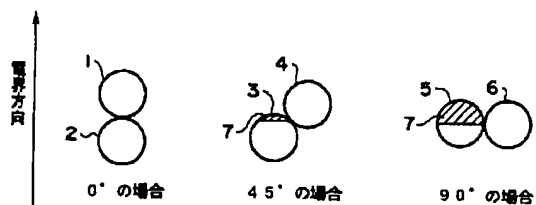
【符号の説明】

- 10 電極、
- 20 電荷輸送性・発光性層
- 21 正孔輸送性の機能のみを有する層
- 22 発光性の機能のみを有する層
- 23 電子輸送性の機能のみを有する層
- 31 電子輸送性及び発光性の機能を有する層
- 32 正孔輸送性、電子輸送性、及び発光性の機能を有する層
- 40 対向電極

【図1】

【図2】

【図3】



【図4】

